

УДК 666.762

**О.Н. БОРИСЕНКО**, канд. техн. наук, ст. препод., ХНЕУ, Харьков,  
**Г.Д. СЕМЧЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**В.В. ПОВШУК**, асп., НТУ «ХПИ»

## ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ НА НАНОУПРОЧНЕННОЙ СВЯЗКЕ

В работе показано, что при модифицировании фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования нанопропрочненной связи.

В последние годы интерес к MgO-C огнеупорам возрастает, благодаря их высокой термостойкости и устойчивости к шлаковой коррозии для различных областей применения [1 – 4]. Основным направлением дальнейшего развития огнеупорных технологий является переход к управлению свойствами материалов на все более и более тонком размерном уровне [5].

Все чаще для синтеза наночастиц карбида кремния в качестве источника углерода используют органические вещества [6 – 8].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации авторами предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золев на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке [9 – 12].

Сшивание полисилоксановых связей  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  поликонденсированного модификатора со связями “резитной” структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь, прочностных. В данном случае полости резитной структуры являются нанореактором для синтеза  $\beta\text{-SiC}$  из компонентов клатрата  $(-\text{CH}_3)$  образованного при термодеструкции этильных и этокси-льных групп и SiO. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегидной смолы вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом

© О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, 2012

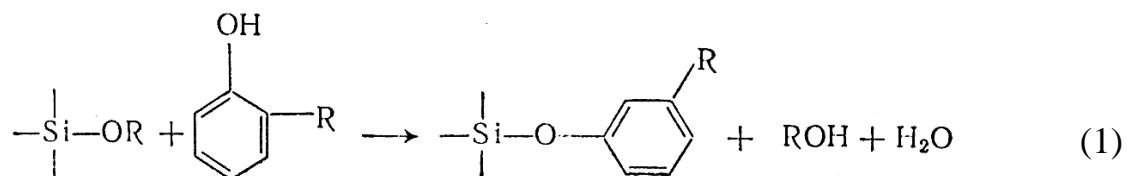
карбонизации смолы, что и является прообразом будущего тетраэдра SiC, антиоксиданта, синтезирующегося в нанореакторе

В процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы образуется карбид кремния при взаимодействии компонентов органико-неорганического комплекса  $(-\text{CH}_3)(\text{SiO}_2)_n$  и продуктов карбонизации смолы, что затрудняет доступ кислорода в полости резитной структуры и способствует уменьшению выхода CO, CO<sub>2</sub> и фенола в процессе термообработки и эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров во внешнюю среду, что приводит к улучшению экологической обстановки при производстве и эксплуатации данных материалов.

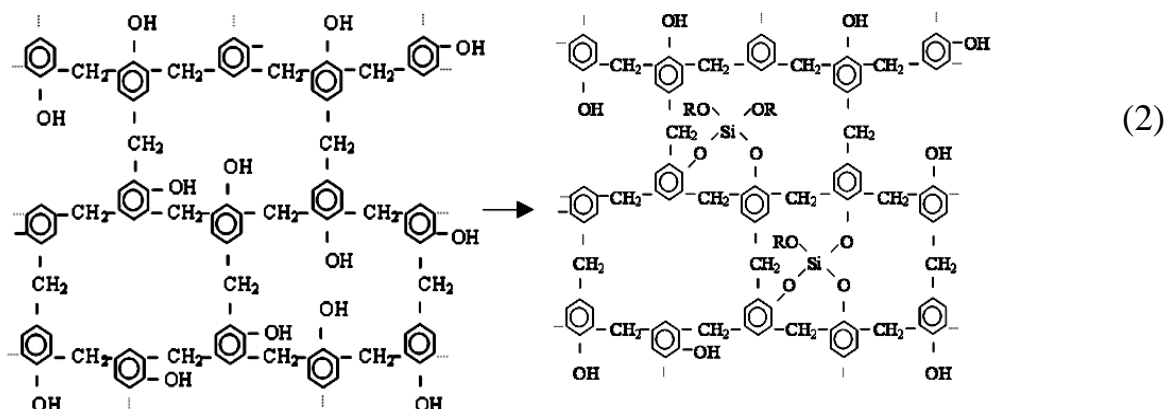
Использование кремнийорганических соединений и золя на их основе приводит к повышению эксплуатационной надежности данных огнеупоров, что достигается в результате физико-химического взаимодействия компонентов шихты в ходе его эксплуатации, в результате чего происходит самоармирование связующих углеродистых пленок между зернами MgO и графитом наночастицами синтезирующегося  $\beta$ -SiC. Для синтеза  $\beta$ -SiC источником SiO служит SiO<sub>2</sub> кремнийорганического соединения, а в качестве источника углерода служит суммарно накопленный углеродный прекурсор (углерод коксового остатка фенолформальдегидной смолы и атомарный углерод радикалов  $(-\text{CH}_3)$  модификатора).

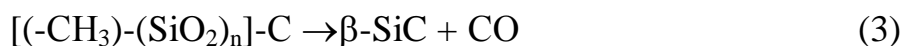
Эволюция превращений модифицированной фенолформальдегидной смолы и синтез карбида кремния следующий:

1. при комнатной температуре:



2. в процессе термообработки до 1000 °C:





Что более детально может быть представлено следующими реакциями:



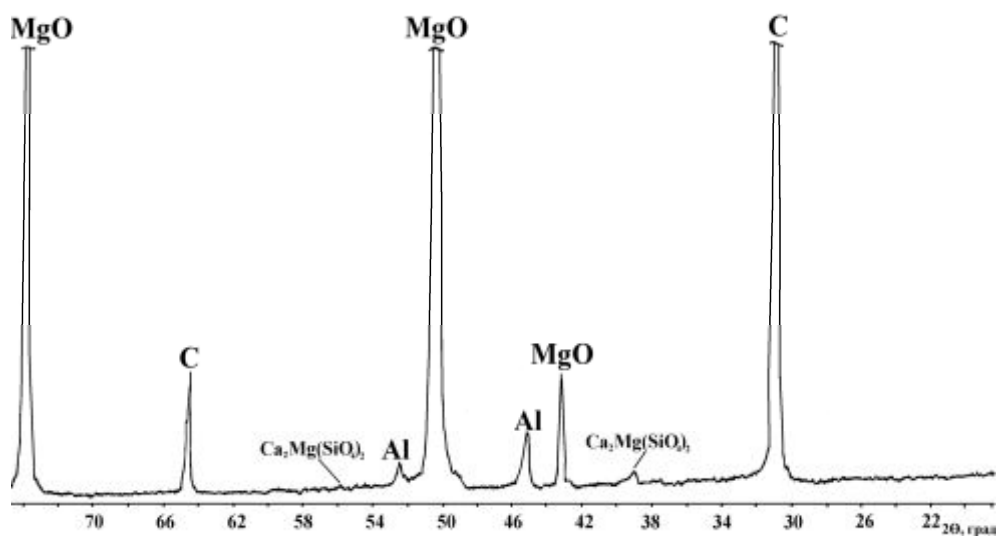
Синтез карбида кремния подтвержден РФА (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ модифицированной фенолформальдегидной смолы показал (рис. 3), что данная композиция, термообработанная при температуре 180-200 °С, рентгеноаморфна, но содержит SiO<sub>2</sub> из кремнийорганического соединения, при температуре 1000 °С – содержит углерод, который образовался из фенолформальдегидной смолы, в результате ее карбонизации, и карбид кремния, что и подтверждает синтез карбида кремния из компонентов смоляного связующего и модификаторов в процессе эксплуатации разработанных периклазоуглеродистых огнеупоров.

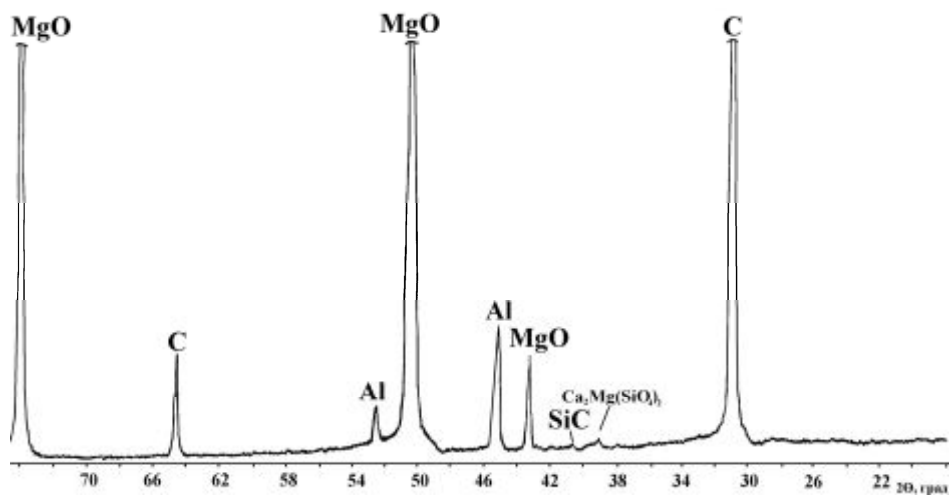
Наноразмерный β-SiC в процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров, с одной стороны самоармирует углеродистую связку периклазоуглеродистых материалов, а с другой стороны может служить дополнительным антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению периклазоуглеродистых материалов.

Установлено, что при использовании модификаторов возможно заменить более дорогостоящий плавный периклаз на более дешевый – спеченный при сохранении высоких эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых огнеупоров (таблица). Это можно объяснить лучшей адгезией связки в более пористый материал. Органическая составляющая шихты не только контактирует с зёрнами минеральной части огнеупора, но и проникает в макро- и микротрещины, в открытые поры и по плоскостям спайности минерального наполнителя, уплотняя материал.

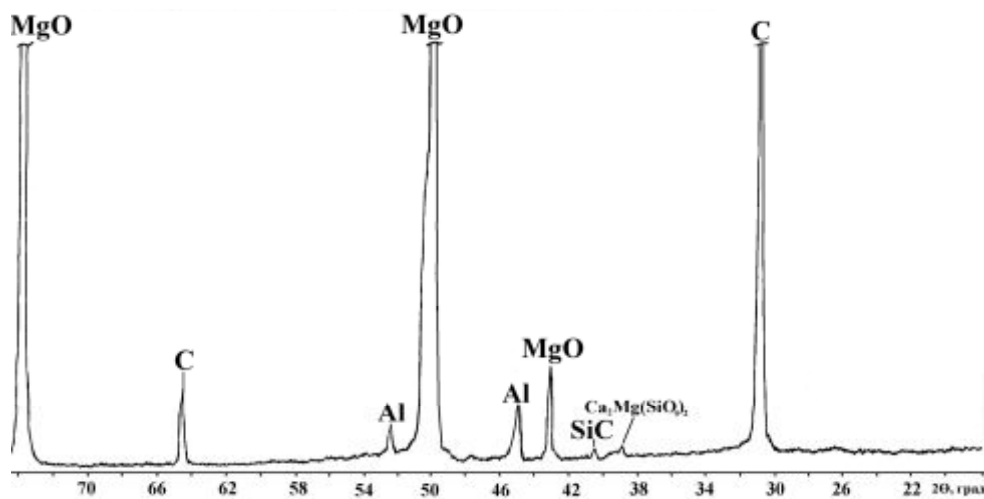
Микроструктура образцов как при использовании плавного, так и спеченного периклаза плотная и прочная, что доказывает возможность использования в безобжиговых периклазоуглеродистых огнеупорах спеченного периклаза взамен плавного в шихтах с модифицированной фенолформальдегидной смолой (рис. 4).



а



б



в

Рис. 2 – Рентгенограммы периклазоуглеродистых образцов: а – без модификаторов, б – с модификатором – элементоорганическим соединением, в – с модификатором – золом на основе элементоорганического соединения, термообработанных на воздухе при температуре 1000 °С: ● – MgO; ■ – C, ▼ – Al, ▲ – SiC.

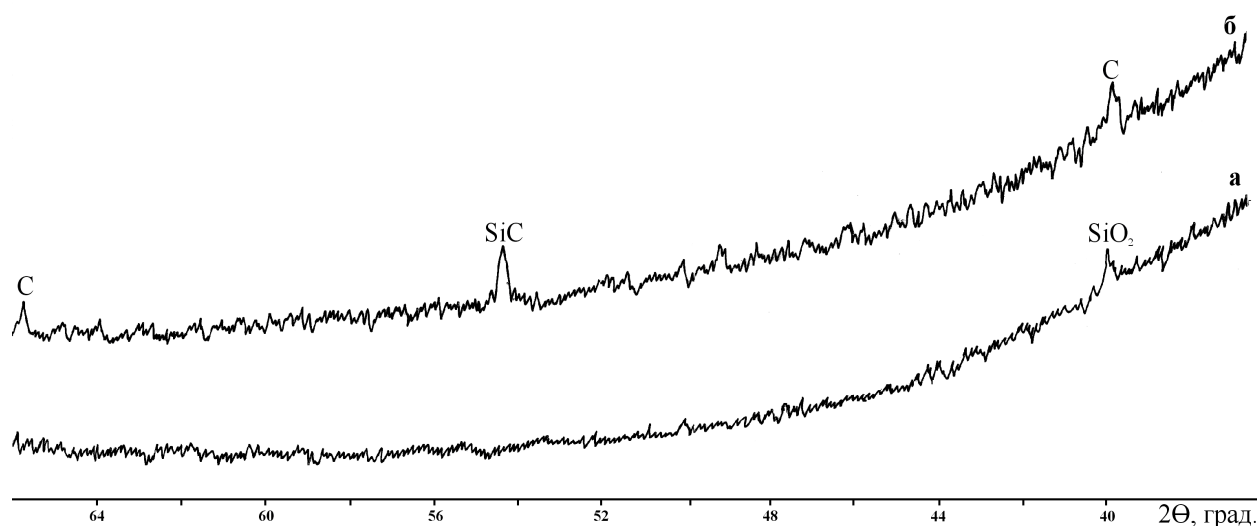


Рис. 3 – Рентгенограммы модифицированной фенолформальдегидной смолы марки СП 1001/2-1, термообработанной при 180-200 °С (а) и 1000 °С (б).

Таблица 1 – Составы и физико-механические свойства периклазоуглеродистых образцов

№ сос- тава	Вид пе- риклаза	Количество крем- нийорганического соединения, %	Количество золя на ос- нове кремнийорганиче- ского соединения, %	Поткр., %	$\rho_{\text{каж.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{сж.}}$ , МПа
1	Плавле- ный	1,5	0,25	8,0	2,85	75
2		—	—	12,2	2,77	37
3	Спече- ный	1,5	0,25	8,1	2,81	81
4		—	—	14,5	2,68	34

Исследовали шлакоустойчивость периклазоуглеродистых образцов. Во всех образцах визуально не наблюдается взаимодействие шлака с огнеупором, шлак остался в лунке в виде спекшегося конгломерата (рис. 5).

Проникновение расплава шлака и взаимодействие его с огнеупорами не зависит от периклазового наполнителя незначительно (небольшая мощность рабочих зон и небольшое количество новообразований).

При введении модифицирующих добавок проникновение шлака в огнеупор уменьшается.

Это происходит за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы (рис. 6), в которой синтезируются наночастицы карбида кремния из модифицированной связки, самоармирующие ее, и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в результате взаимодействия тонкомолотого  $\text{MgO}$  и алюминия при действии температуры в рабочей зоне.

Шпинель также уплотняет структуру огнеупора.

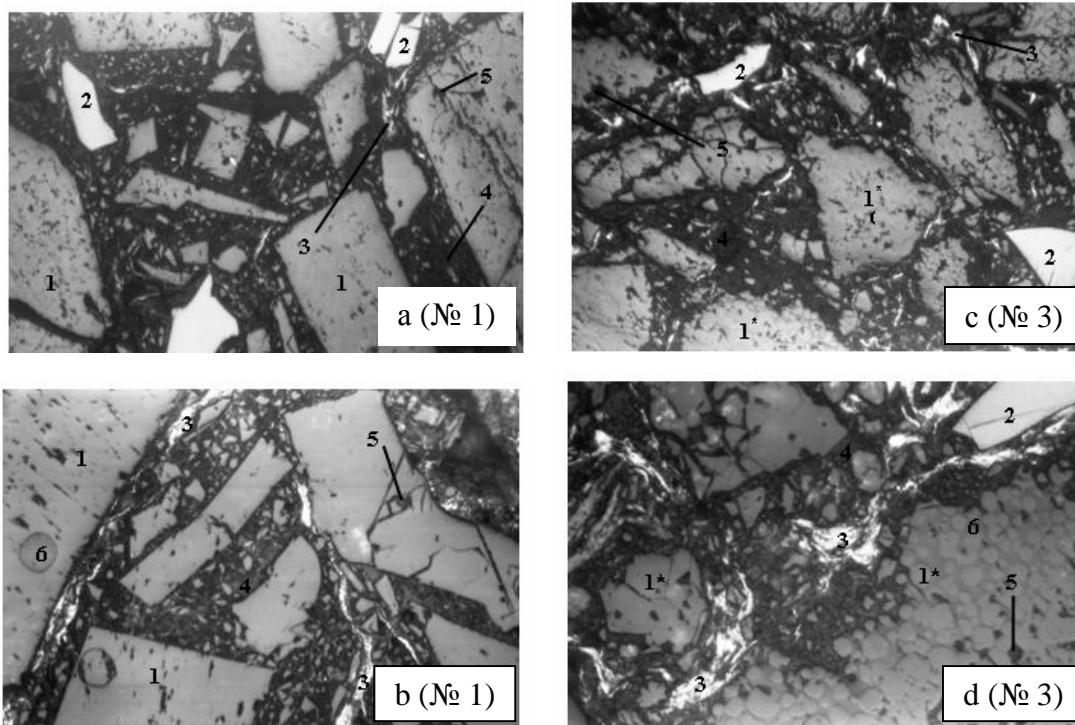


Рис. 4. Фрагменты микроструктуры образцов, термообработанных при температуре 180-200 °С: а, с – общая микроструктура (увеличение 32); б, д – микроструктура связки и наполнителя (увеличение 80) 1 – плавленый периклаз, 1\* – спеченный периклаз, 2 – графит, 3 – алюминий, 4 – связка, 5 – поры и трещины, 6 – силикаты

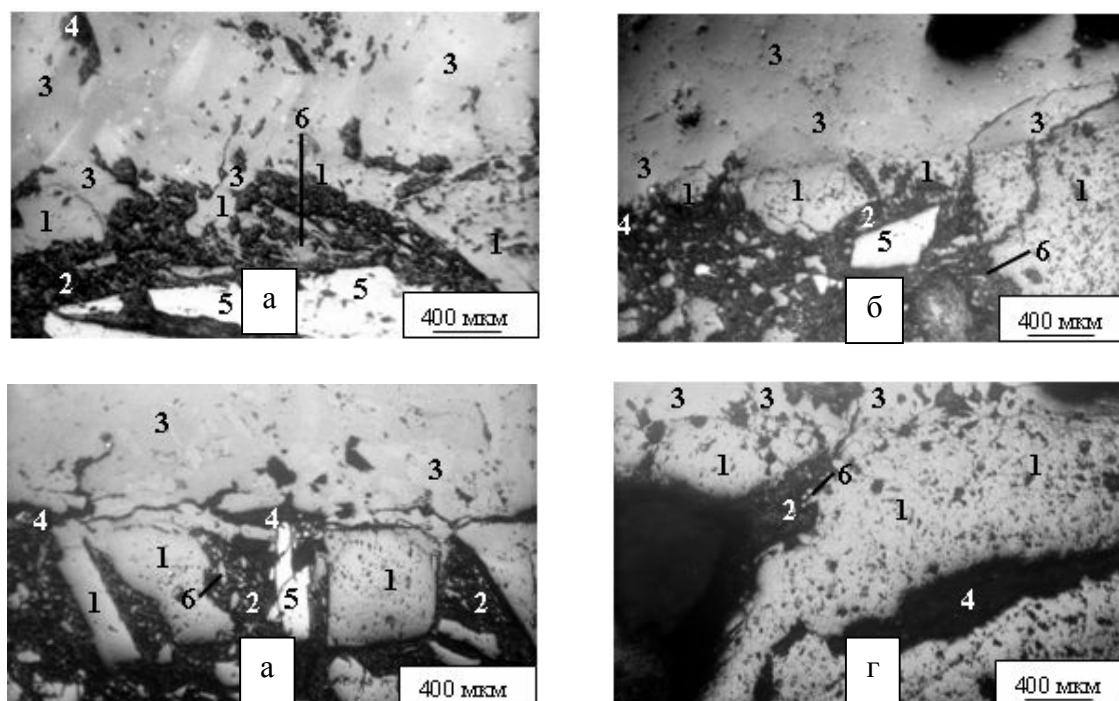


Рис. 5 – Микроструктура периклазоуглеродистых образцов при взаимодействии со шлаком: 1 – периклаз, 2 – связка, 3 – шлак, 4 – поры, 5 – графит, 6 – шпинель; а, в – плавленый периклаз, б, г – спеченный периклаз; а, б – без использования модификаторов; в, г – при использовании модификаторов



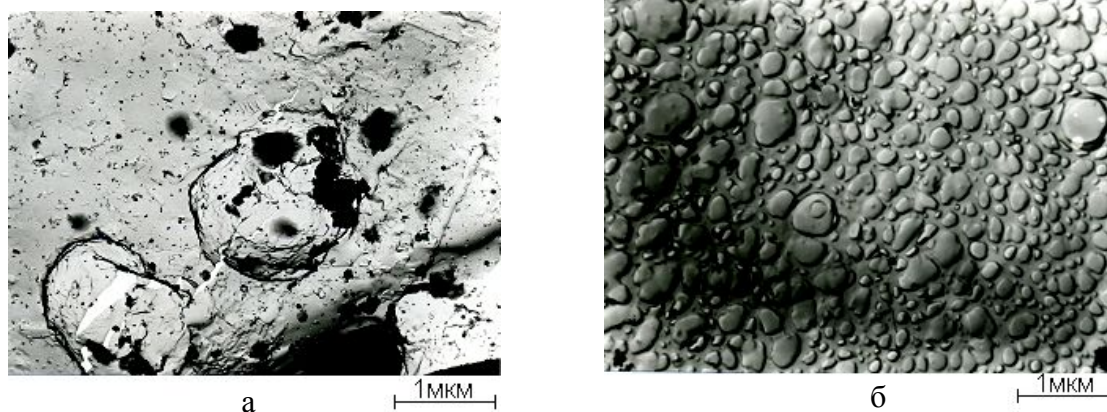


Рис. 6 – Образование пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы: а – поверхность огнеупора над шлаком; б – на контакте со шлаком.

Таким образом, при модифицировании элементоорганическим соединением фенолформальдегидной смолы повышаются эксплуатационные характеристики и стойкость периклазоуглеродистых материалов за счет образования нанопрочненной связки.

**Список литературы:** 1. Колпаков С.В. Состояние металлургической и огнеупорной промышленности мира и стран СНГ / С.В. Колпаков // Новые огнеупоры. – 2003. – № 10. – С. 84 – 85. 2. Кащеев И.Д. Высокоэффективные огнеупоры в производстве стали / И.Д. Кащеев // Новые огнеупоры. – 2002. – № 2. – С. 34 – 35. 3. Очагова И.Г. Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / И.Г. Очагова // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 81 – 83. 4. Малышев И.П. Прогрессивные направления в производстве огнеупоров для металлургов Украины и стран СНГ / И.П. Малышев, Н.А. Трошенков // Новые огнеупоры. – 2004. – № 11. – С. 69 – 71. 5. Кузнецов Д.В. Перспективы использования наноматериалов в технологиях огнеупоров / Д.В. Кузнецов, А.А. Немтинов, А.С. Шалейко // Новые огнеупоры. – 2009. – № 4. – С. 6 – 7. 6. Севастьянов В.Г. Влияние природы прекурсоров высокодисперсного углерода на морфологию наночастиц карбида кремния / В.Г. Севастьянов, Р.Г. Павелко, Н.Т. Кузнецов // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 12 – 16. 7. Анимин Л.Т. Исследование влияния добавки бора на структурные и прочностные свойства клеевой композиции смола СФ-294 + кремниевый наполнитель при температуре 250 – 2000 °С / Л.Т. Анимин, С.П. Артемьева // Сборник научных трудов НИИГрафита «Композиционные материалы на основе углерода». – М., 1991. – С. 92 – 99. 8. Задорожный И.В. Разработка термостойких композиционных материалов на основе карбида кремния: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук.: спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / И.В. Задорожный. – М., 2009. – 22 с. 9. Борисенко О.Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различных компонентов шихты / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, М.А. Чиркина и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 7. – С. 52 – 55. 10. Борисенко О.Н. Безобжиговые магнезиальноуглеродистые огнеупоры на модифицированном связующем / О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасимова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апр. 2006 г.: тезисы докл. – Х., 2006. – С. 32 – 33. 11. Борисенко О.Н. Влияние элементов золь-гель технологии на свойства магнезиальноуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной смоле / [О.Н. Борисенко, Г.Д. Семченко, И.В. Гасимова и др.] // Огнеупоры и техническая керамика: физи-

ко-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: науч.-техн. конф. с междунар. участием, 27-29 сентября 2006 г.: тезисы докл. – 2007. – № 1. – С. 44 – 45. **12.** Семченко Г.Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / [Г.Д. Семченко, И.Н. Опрышко, И.Ю. Шутеева и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18.

*Поступила в редколлегию 20.08.12*

УДК 666.762

**Периклазоуглеродистые огнеупоры повышенной стойкости на наноупрочненной связке / О.Н. БОРИСЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК** // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 109. – Бібліогр.: 7 назв.

У роботі показано, що при модифікуванні фенолформальдегідної смоли кремнійорганічною сполукою підвищуються експлуатаційні характеристики і стійкість периклазовуглецевих матеріалів за рахунок утворення нанозпрочної зв'язки.

It is shown that the modification of phenol-formaldehyde resin in organic silicon compound increases the performance and durability of magnesia materials through the formation of nano-reinforced cords.

УДК 621.798.13

**А.В. КРЫЖАНОВСКИЙ**, магистр, ОНМА, Одесса

## **ПРИНЦИПЫ УКЛАДКИ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ЕМКОСТЕЙ**

В данной статье, рассматриваются разные методы перевозки сыпучих материалов в различных типах емкостей, с учетом влияния их физико-химических и транспортных характеристик на условия морской перевозки, с целью максимального сохранения груза, учетом безопасности судна и экипажа.

В значительной степени на специализацию флота, повлияли транспортные характеристики грузов, которые не просто тесно связаны с их техникой перевозки, а в свою очередь диктуют свои особые правила перевозки. Все больше мотивируют судовладельцев, а так же грузоперевозчиков в изучении и разработках все более эффективных и экономичных способов транспорти-

© А.В. Крыжановский, 2012